

REVISTA BRASILEIRA DE ENERGIAS RENOVÁVEIS

Influência do tipo de radiação e tempo de reação no tratamento de efluente derivada purificação de biodiesel utilizando foto-Fenton¹

Erivelton César Stroparo², Mauricio Cabral Penteado³, Kely Viviane de Souza²

¹Aceito pra Publicação no 2º Trimestre de 2016.

²Professores do Curso de Engenharia Ambiental na Universidade Estadual do Centro Oeste, stroparo.erivelton@gmail.com, kelyvdesouza@gmail.com.

³Graduando em Engenharia Ambiental pela Universidade Estadual do Centro Oeste, mauriciocabralpenteado@gmail.com.

Resumo:

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes tipos de oleaginosas, de resíduos animais e até mesmo a partir de óleos residuais. Para inibir possíveis danos ao motor, o mesmo, necessita de purificação, processo que implica na geração de grande quantidade de efluente com potencial poluidor, impossibilitando o seu descarte em corpos receptores sem tratamento. No presente estudo, foi avaliada a eficiência de degradação do efluente gerado a partir da purificação de biodiesel por processo oxidativo do tipo foto-Fenton, para tanto, utilizou-se de um planejamento fatorial 2², tendo como variáveis: tempo de reação (60 e 120 minutos) e tipo de radiação (artificial e solar). Os resultados revelaram que ambas as variáveis são significativas para o tratamento, no entanto, as mesmas não podem ser otimizadas de forma independente. A variável com maior significância correspondeu ao tipo de radiação, a qual teve aumento relativo de 41 % na degradação dos poluentes, quando variou da radiação solar para artificial. Tratando-se da variável tempo, quando passado de 60 para 120 minutos de tratamento, obteve-se aumento relativo de 18 % na degradação dos compostos de interesse. Porém,

devido aos menores custos operacionais referente à utilização da luz do sol aliado a necessidade de um pós-tratamento em ambos os tipos de radiação, sugere-se a luz solar no tempo de 120 minutos como melhores condições para tratamento deste tipo de efluente.

Palavras Chave: Biocombustíveis, fotodegradação, planejamento fatorial.

**Influence of the type of radiation and reaction time in the treatment of effluent
derived from the biodiesel purification using photo-Fenton**

Abstract: Biodiesel can be produced from different types of oil, animal waste and even from residual oils. To inhibit some possible engine damage, biodiesel need some purification, a process that involves the generation of large amounts of effluent with pollution potential which can prevent their discharge into receiving bodies without treatment. This present study evaluated the efficiency of effluent degradation generated from the biodiesel purification by oxidative process type photo-Fenton, therefore, a factorial design 2^2 was used, with the variables: reaction time (60 and 120 minutes) and type of radiation (artificial and solar). The results revealed that both variables are significant for the treatment, however, they cannot be optimized independently. The variable with greater significance corresponds to the type of radiation, which had a relative increase of 41% in the degradation of pollutants when it ranged from solar radiation for artificial. In the case of the variable time, when passed from 60 to 120 minutes of treatment, it was obtained an increase of 18% on the degradation of the compounds of interest. However, due to lower operating costs related to the use of sunlight together with the need for a post-treatment in both types of radiation, it is suggested to use sunlight at time of 120 minutes as the optimum conditions for treatment of such effluent.

Keywords: Biofuels, photodegradation, factorial design

INTRODUÇÃO

Dados levantados pelo World Energy Outlook (IEA, 2012) afirmam que o petróleo (recurso natural não renovável) é a principal matriz energética global. A poluição gerada na sua extração, transporte, beneficiamento e na queima dos seus derivados (principalmente emissão de dióxido de carbono (CO_2), responsável pela intensificação do efeito estufa) são consideradas as grandes desvantagens do uso desta fonte de energia. Neste contexto, têm-se buscado novas fontes, sobretudo àquelas renováveis (ONAR, 2015).

Uma possível alternativa é o uso do biodiesel. Além de ser oriundo de recursos renováveis e contribuir para a redução das emissões de CO_2 para a atmosfera, é de fácil degradação quando comparado aos derivados de petróleo (PALOMINO-ROMERO et al. 2011).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e até mesmo de óleos residuais. Tratando-se das oleaginosas destacam-se a soja, pinhão manso, mamona, dendê, girassol e canola, estas matérias-primas apresentam bons rendimentos em termos de ácidos graxos, bem como facilidade de cultivo e extração (GALLINA, 2011).

Independente da matéria-prima, o biodiesel é definido como uma mistura de alquilésteres de ácidos graxos, comumente obtidos por reação de transesterificação (KNOTHE et al. 2006). Esta reação ocorre na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático) em meio alcoólico, resultando como produto principal o biodiesel e coproduto, a glicerina (SANGALETTI, 2012).

Devido à utilização de catalisadores no processo de produção, é necessária a neutralização e purificação antes do seu uso, visto que a ausência ou ineficácia no processo de purificação do biodiesel pode acarretar em prejuízos no funcionamento do veículo que venha a utilizá-lo (ATADASHI et al. 2011). Segundo Veljković et al. (2014), dentre os processos de purificação do biodiesel, destaca-se a adição de soluções aquosas ou água destilada ao mesmo. Veljković et al. (2014) relata ainda que o efluente resultante da purificação “água de lavagem” é constituída de óleos e ácidos graxos não transesterificados, catalisador, sais, sabões e impurezas orgânicas, sendo que o mesmo apresenta elevados valores de sólidos suspensos (SS), demanda química de oxigênio(DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e de concentração de outros

compostos orgânicos, fato que lhe confere baixa biodegradabilidade. Portanto, este efluente é nocivo ao meio ambiente e não pode ser descartado em sistemas de coleta e transporte de efluentes sanitários ou corpos hídricos, sem tratamento adequado.

Em relação ao tratamento dos efluentes provenientes da lavagem do biodiesel, várias são as tecnologias empregadas, incluindo processos biológicos, químicos e físicos (PITAKPOOLSIL & HUNSOM, 2014). Neste contexto, ganham destaque os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais são baseados na formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que possui elevada instabilidade, capaz de reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos (NOGUEIRA et al. 2007). Dentre os vários tipos de POA's, destaca-se, o processo foto-Fenton.

Veljković et al. (2014) afirma que o processo foto-Fenton é um dos métodos oxidativos avançados mais eficientes quando necessário elevadas reduções nos teores de matéria orgânica do efluente de lavagem de biodiesel. Destaca-se a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de variados tipos de efluentes, entre eles, de indústrias têxtil (MARTINS et al. 2011), de laticínios (VILLA, SILVA & NOGUEIRA, 2007), de tintas (SILVA et al. 2004), entre outras.

Embora ainda pouco explorada, a aplicação do foto-Fenton no tratamento de efluentes oriundos da lavagem de biodiesel já foi investigada em algumas pesquisas, como a de Hincapié-Mejía et al. (2011) e Granjeiro (2014), o último conseguiu eficiências de remoção de turbidez e de DQO que variaram de 60% a 84% e de 62% a 80% para os efluentes avaliados (com diferentes características químicas), respectivamente.

Diante do elevado potencial poluidor do efluente oriundo da purificação do biodiesel, principalmente no que tange aos recursos hídricos, e da simplicidade e eficácia de alguns processos químicos de tratamento aplicados a este tipo de efluente, o presente trabalho teve por objetivo verificar a influência do tempo de reação e do tipo de radiação (solar ou artificial) na eficiência do processo de degradação, por foto-Fenton, dos poluentes presentes em um efluente proveniente da lavagem de biodiesel. Para isso, foi utilizado planejamento fatorial 2^2 .

MATERIAL E MÉTODOS

Efluente

Para os ensaios de fotodegradação pelo processo foto-Fenton, uma amostra do efluente da lavagem do biodiesel foi coletada em uma indústria que produz este biocombustível a partir da mistura de óleo de soja e sebo bovino (via rota metálica), localizada no estado do Paraná.

Processo foto-Fenton com luz artificial

Os ensaios de tratamento do efluente oriundo da purificação do biodiesel, utilizando o processo foto-Fenton com luz artificial, foram realizados de acordo com a metodologia proposta por Oliveira et al. (2001). Utilizou-se como fonte de radiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W acoplada a um reator fotoquímico de bancada com volume de 250 mL sob agitação magnética constante.

Processo foto-Fenton com luz solar

Os estudos assistidos por radiação solar foram desenvolvidos em reator fotoquímico de bancada com 250 mL de capacidade, equipado com sistema de agitação magnética e coletor solar parabólico revestido de alumínio. Os experimentos foram conduzidos preferencialmente em dias claros e com a mínima presença de nuvens, entre 11h00min e 16h00min.

Os tempos adotados de tratamento corresponderam a 60 e 120 minutos. Para a análise de eficiência dos tratamentos, realizaram-se ensaios espectroscópicos, região do ultravioleta e visível, na faixa de comprimento de onda de 200 a 750 nm para o efluente bruto e tratado (espectrofotômetro marca/modelo HACH/DR6000), conforme metodologia adotada por Nozu et al. (2010) e Brito et al. (2012). A rapidez, baixo custo, não utilização de reagentes químicos e a ausência de geração de resíduos são algumas vantagens da utilização desta metodologia.

Com o auxílio do *software Origin 8* foi calculada a área correspondente a cada curva obtida nos ensaios espectroscópicos, a qual é diretamente relacionada a concentração de poluentes na amostra, e assim analisado os resultados em termos da redução percentual da mesma.

Planejamento Fatorial

A influência do tipo da radiação e do tempo de reação no processo de degradação dos poluentes foi investigada por meio de um planejamento fatorial 2^2 , sendo que cada fator foi estudado em dois níveis (NETO, 2002). Os ensaios (duplicata) foram conduzidos de forma aleatória para todas as combinações dos níveis dos fatores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^2 para a redução de poluentes em efluente proveniente da purificação de biodiesel

Fator	Nível (-)	Nível (+)
(1) Tipo de radiação	Artificial	Solar
(2) Tempo de reação (min)	60	120

Os efeitos dos fatores dos planejamentos fatoriais (E_f) serão calculados por:

$$E_f = (R^+) - (R^-)$$

Em que R^+ e R^- são as diferenças entre as médias dos níveis (+) e (-), respectivamente, dos fatores envolvidos. Os efeitos das variáveis na redução da área espectral serão testados para a significância estatística ao nível de 95%, pelo cálculo do erro padrão. A análise estatística dos dados será realizada por meio do programa “Minitab 17”

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de fotodegradação da água de lavagem do biodiesel por foto-Fenton estudado no planejamento fatorial evidenciou boa redução dos compostos presentes nas amostras, sendo que os resultados do mesmo estão devidamente representados na tabela 1 e os cálculos dos efeitos na tabela 2.

Tabela 1. Cálculos dos efeitos e seus respectivos desvios-padrões para o planejamento fatorial 2^2 para a determinação do percentual de degradação dos poluentes presentes no efluente proveniente da lavagem do biodiesel por processo foto-Fenton

Tipo de radiação	Tempo (min)	% Médias de redução \pm desvio padrão
(-) artificial	(-) 60	72,63 \pm 1,045
(+) solar	(-) 60	53,40 \pm 1,005
(-) artificial	(+) 120	89,74 \pm 0,615
(+) solar	(+) 120	62,37 \pm 2,280

Por meio da análise do *teste-F* e *teste-t* a 95 % de confiança, verificou-se que as duas variáveis do planejamento (tipo de radiação e tempo reacional) foram consideradas como significativas. Pode-se verificar ainda que houve um pequeno efeito de interação entre as variáveis investigadas no processo (Tabela 2 e Figura 1). Portanto, as variáveis tipo de radiação e tempo de reação não podem ser otimizadas de forma independente.

Tabela 2. Cálculos dos efeitos médios e seus erros padrão para o planejamento fatorial 2^2 , para a determinação do percentual de degradação dos poluentes presentes no efluente proveniente da lavagem do biodiesel por processo foto-Fenton.

Efeitos	Estimativa \pm erro padrão ^a
Média global	69,53 \pm 0.69
Efeitos principais:	
Tempo de reacional (1)	13,04 \pm 1,39
Tipo de Radiação (2)	-23,3 \pm 1,39
Interação de dois fatores:	
(1) x (2)	-4,07 \pm 1,39

^a o erro padrão dos efeitos foi calculado a partir dos desvios padrão apresentados na tabela 1.

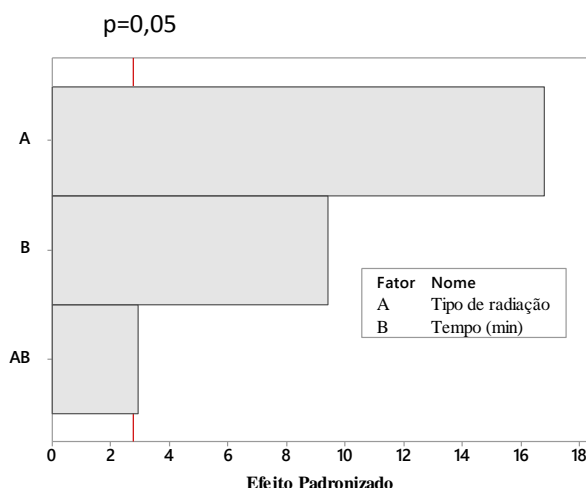


Figura 1: Gráfico de pareto para os efeitos padronizados do planejamento fatorial 2^2 , em nível de confiança de 95 %

A mudança de nível da variável tipo de radiação, de solar para artificial resultou em um aumento relativo de aproximadamente 41 % na redução dos poluentes na amostra (Figura 2). Isto deve-se a dois fatores principais que interferem diretamente na eficiência do tratamento. O primeiro refere-se à geometria do reator, sendo que o mais indicado para este caso seria o reator tipo filme fino sobre leito fixo, o qual permite uma incidência mais efetiva e homogênea da radiação sobre a solução (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). No presente estudo utilizou-se um reator de bancada convencional. O segundo fator que favoreceu a maior eficiência do processo utilizando luz artificial é a maior constância da radiação ultravioleta, a qual é permanente no reator com lâmpada artificial, ao passo de que utilizando a luz solar ocorreram oscilações devido a presença de nuvens durante os ensaios. De acordo com Sauer (2002), a irradiação é responsável pela quebra homolítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em radicais hidroxilas ($\cdot OH$), que são poderosos oxidantes, portanto, quanto maior a incidência desta radiação, maior a concentração de radicais $\cdot OH$ no meio reacional, o qual favorece a maior degradação dos poluentes em relação ao sistema com radiação solar.

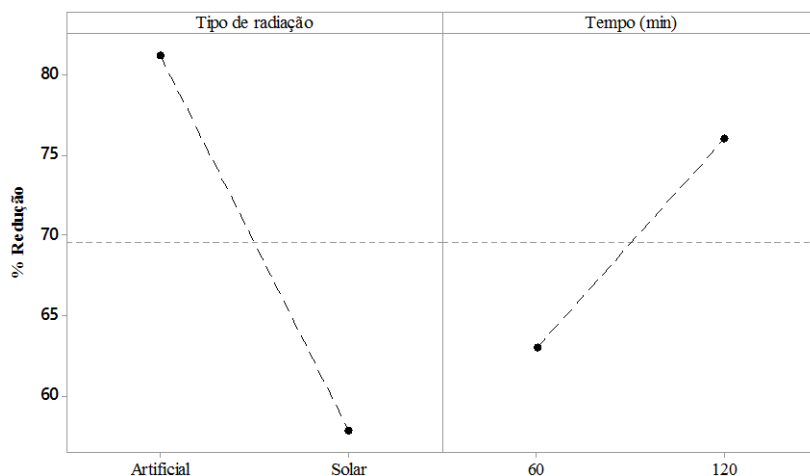


Figura 2. Diagrama para a interpretação dos efeitos do planejamento fatorial 2^2 para a determinação do percentual de degradação dos poluentes presentes no efluente proveniente da purificação do biodiesel por processo foto-Fenton

Este fato pode ainda ser evidenciado no espectro UV-Vis no comprimento de onda de 200 a 750 nm, no tempo de 120 minutos (Figura 3). Pode-se verificar que a maior redução correspondeu a faixa de 400 a 700 nm, a qual relaciona-se com a cor do efluente. Ao fim dos experimentos, pode-se perceber que o efluente apresentava-se transparente, uma vez que não houve sinal de absorção na faixa citada anteriormente, comparado ao efluente sem tratamento (bruto). Outro fato que pode ser evidenciado foi que ocorreu uma redução significativa dos compostos orgânicos (200 a 350 nm), para os dois tipos de radiação, porém, com maior eficiência de remoção quando utilizado luz artificial. Embora tenham sido obtidos valores consideráveis de redução da área espectral (Figura 3), o processo não atingiu reduções satisfatórias, visto que, o sinal espectral abaixo de 350 nm corresponde a presença de compostos orgânicos, o qual ainda permaneceu com valor alto de absorbância, o que implica na necessidade de tratamentos posteriores. Uma vez que ocorre a necessidade de processos de tratamentos combinados, o sistema com radiação solar pode ser viável mesmo apresentando menor eficiência, comparado com o artificial, pois os custos operacionais são extremamente mais baixos, compensando a pequena variação de eficiência.

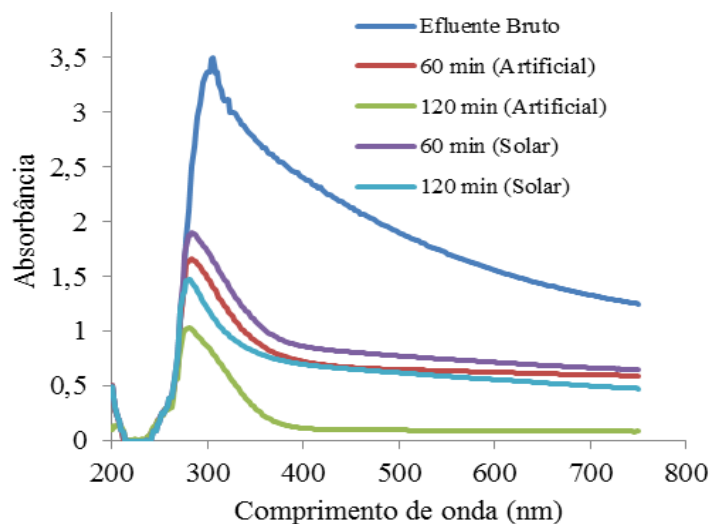


Figura 3. Espectro UV-Vis de varredura para as amostras do efluente bruto, tratado com luz artificial e luz solar no tempo de 60 e 120 minutos.

Tratando-se da variável tempo, independente do tipo de radiação, nota-se que quando passa-se do nível 60 para 120 minutos, ocorre um aumento relativo na degradação dos poluentes presentes nas amostras de aproximadamente 18 %. Esta diferença é evidenciada devido ao efluente apresentar grandes concentrações de compostos orgânicos, os quais são de difícil degradação. Portanto, quanto maior for o tempo de reação, maior a probabilidade de degradação destes compostos, consequentemente, maior a eficiência do processo.

CONCLUSÕES

1. Os resultados do planejamento fatorial sugeriram que as variáveis investigadas tempo de reação e tipo de radiação influenciam de forma significativa no processo de fotodegradação do tipo foto-Fenton da água de lavagem proveniente da purificação de biodiesel. No entanto, a influência do tipo de radiação apresentou-se mais significativo que o tempo reacional.
2. Pode-se afirmar ainda que houve efeito de interação entre as duas variáveis estudadas, as quais, não podem ser analisadas separadamente.
3. Os resultados revelaram que o sistema com lâmpada artificial aliado ao tempo de 120 minutos demonstraram maior eficiência na remoção dos poluentes, entretanto, devido à

pequena diferença entre os resultados quando comparados ao sistema solar, menor custo do processo e a necessidade de processos combinados de tratamento, sugere-se o tratamento com radiação solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K. AZIZ, A. R. A. SULAIMAN, N. M. N. Refining Technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*, v. 88, p. 4239-4251, 2011.

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletroflutuação. *Química Nova*, v. 35, p. 728-732, 2012

GALLINA, A. Uma alternativa sustentável para a produção de biodiesel: *Cyperus esculentus*. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, Guarapuava. 2011.

GRANJEIRO, R. V. T. Avaliação dos tratamentos oxidativos avançados em água de lavagem de biodiesel e ensaios de fitotoxicidade. 84f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

HINCAPIÉ-MEJÍA, G. M.; OCAMPO, D.; RESTREPO, G.; MARÍN, J.M. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel, *Información Tecnológica*:v. 22, p. 33-42, 2011.

IEA. World energy outlook 2012. International Energy Agency, Head of Communication and Information Office: Paris, France; 2012. Disponível em <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name-49561-en.html> (accessed on 27/12/2015).

KNOTHE, G.; GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS, P. L. Manual do Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂ O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Eng Sanit Ambient*, v.16, p. 261-270, 2011.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos, 2ª ed., Unicamp: Campinas, 2002.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, 30, 400-408, 2007.

NOZU, L. L.; SALDANHA, P. C. A.; SOARES, M.; BARBOSA, V. M.; MACHADO A. F.; SILVA, E. R. Avaliação do tratamento físico-químico e biológico dos resíduos de corantes produzidos em laboratório de microbiologia. *Acta Scientiarum. Technology*, v. 32, n. 1, p. 7-13, 2010.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Quím. Nova*, v.24, p. 188-190, 2001.

ONAR, O. C. *Alternative Energy in Power Electronics*, pp. 81-154, 2015.

PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel. *Quim. Nova*, vol. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

PITAKPOOLSIL, W.; HUNSOM, M. Treatment of biodiesel wastewater by adsorption with commercial chitosan flakes: Parameter optimization and process kinetics. *J. Environ. Manag.* 133:284-292. 2014.

SANGALETTI, N. Transesterificação química e enzimática de miscelaetanóica de óleo de soja. 2012. 153 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2012.

SAUER, T. Tratamento de efluentes de cortumes através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado. Florianópolis, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

SILVA, M. R. A. DA, OLIVEIRA, M. C. DE; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Eclet. Quím.*, 2004, vol.29, p.19-26. 2004.

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. *Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos*. v. 3, 83 p. 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 10/02/2016.

VELJKOVIĆ, V. B.; TSEHUNG, Y.; BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIĆ, O. S. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and sustainable energy reviews* 32, 238-254, 2014.

VILLA, R. D.; SILVA, A. S.; NOGUEIRA, P. Potencial de aplicação do processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Química Nova* [online], v.30, p. 1799-1803, 2007.